

PCT/JP2004/010198

25.08.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 16 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   7 月 1 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 9 9 2 9 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 9 9 2 9 6 ]

出   願   人            三 菱 樹 脂 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

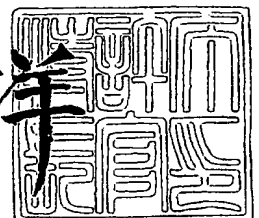
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 4 年   7 月 2 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 6 5 6 4 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 KP05693-19

【提出日】 平成15年 7月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 67/04

【発明の名称】 脂肪族ポリエステルフィルム及び包装材

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県長浜市三ッ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内

【氏名】 有竹 利行

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県長浜市三ッ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内

【氏名】 寺田 滋憲

【特許出願人】

【識別番号】 000006172

【氏名又は名称】 三菱樹脂株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074206

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区日本橋 1 丁目 1 8 番 1 2 号 鎌田特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 鎌田 文二

【電話番号】 06-6631-0021

【選任した代理人】

【識別番号】 100084858

【弁理士】

【氏名又は名称】 東尾 正博

【選任した代理人】

【識別番号】 100087538

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳥居 和久

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009025

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9812068

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 脂肪族ポリエステルフィルム及び包装材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 2 層からなる 2 軸延伸された脂肪族ポリエステルフィルムであり、

一方の層（A 層）は、非晶性ポリ乳酸系樹脂及び結晶性ポリ乳酸系樹脂を含有し、A 層中の各樹脂の混合割合は、（非晶性ポリ乳酸系樹脂の質量％） $\geq$ （結晶性ポリ乳酸系樹脂の質量％）の関係を有し、

他方の層（B 層）は、非晶性ポリ乳酸系樹脂及び結晶性ポリ乳酸系樹脂を含有し、B 層中の各樹脂の混合割合は、（非晶性ポリ乳酸系樹脂の質量％） $\leq$ （結晶性ポリ乳酸系樹脂の質量％）の関係を有する脂肪族ポリエステルフィルム。

【請求項 2】 上記非晶性ポリ乳酸系樹脂中の D-乳酸と L-乳酸の含有比は、重量比で、 $10/90 < (D-乳酸/L-乳酸) < 90/10$  であり、

上記結晶性ポリ乳酸系樹脂中の D-乳酸と L-乳酸の含有比は、重量比で、 $0.5/99.5 < (D-乳酸/L-乳酸) < 6/94$  である請求項 1 に記載の脂肪族ポリエステルフィルム。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の脂肪族ポリエステルフィルムのアンカー層が塗布された面に、無機系薄膜が形成された脂肪族ポリエステルフィルム。

【請求項 4】 上記無機系薄膜が、アルミニウム、アルミニウムを主体にした合金、酸化珪素、酸化アルミ、及び酸化アルミ・珪素の複合体から選ばれた少なくとも 1 種を主成分とする請求項 3 に記載の脂肪族ポリエステルフィルム。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれかの脂肪族ポリエステルフィルムを用いてなる包装材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

この発明は、酸素ガスバリア性を付与する為にガスバリア性薄膜との密着性を改善する目的で製造された 2 軸延伸配向脂肪族ポリエステルフィルム及び、そのフィルムに酸素ガスバリア性を付与した包装用資材に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来のプラスチック製品の多く、特にプラスチック包装材は、使用后すぐに棄却されることが多く、その処理の問題が指摘されている。一般包装用プラスチックとして代表的なものとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）等があげられるが、これら材料は燃焼時の発熱量が多く、燃焼処理中に燃焼炉を傷める恐れがある。さらに、現在でも使用量の多いポリ塩化ビニルは、自己消火性のため燃焼することができない。また、このような焼却できない材料も含めプラスチック製品は埋め立て処理されることが多いが、その化学的、生物的安定性のためほとんど分解せず残留し、埋立地の寿命を短くする等の問題を起こしている。これに対し、燃焼熱量が低く、土壤中で分解し、かつ安全であるものが望まれ、多くの研究がされている。

## 【0003】

その一例として、ポリ乳酸があげられる。ポリ乳酸は、燃焼熱量はポリエチレンの半分以下であり、土中・水中で自然に加水分解が進行し、次いで微生物により無害な分解物となる。現在、ポリ乳酸を用いて成形物、具体的にはフィルム・シートやボトルなどの容器等を得る研究がなされている。

## 【0004】

ところで、ポリ乳酸からなる包装用フィルムを製造する場合、ポリ乳酸は、一般にガスバリア性が悪く、そのままでは食品の保存などの用途に使用できない。これに対し、無機系薄膜を蒸着などの手段で、ポリ乳酸系フィルムの表面に形成し、ガスバリア性を付与する検討がなされている（特許文献1等参照）。

## 【0005】

## 【特許文献1】

特開 2003-62933号公報

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のガスバリア性を改良する目的で、ポリ乳酸系フィルムに無機蒸着膜を形成させて、ガスバリア性を付与させる場合、この無機蒸着膜とポ

リ乳酸系フィルムとの密着性がほとんど無く、通常ポリエステルフィルムに使われるアンカー剤をもってしても密着性向上効果は不十分で、その後の包装資材として製袋した場合、使用時に界面から剥離してしまうという問題がある。

#### 【0007】

そこで、この発明は、無機蒸着膜を形成させてもガスバリア性を保持しながら、無機薄膜との密着性が改善された脂肪族ポリエステル系フィルム、及びこれに無機蒸着膜を形成させた密着性良好なガスバリア性脂肪族ポリエステル系フィルムを提供することを目的とする。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

この発明は、少なくとも2層からなる2軸延伸された脂肪族ポリエステルフィルムであり、一方の層（A層）は、非晶性ポリ乳酸系樹脂及び結晶性ポリ乳酸系樹脂を含有し、A層中の各樹脂の混合割合は、（非晶性ポリ乳酸系樹脂の質量%） $\geq$ （結晶性ポリ乳酸系樹脂の質量%）の関係を有し、他方の層（B層）は、非晶性ポリ乳酸系樹脂及び結晶性ポリ乳酸系樹脂を含有する脂肪族ポリエステルフィルムを用いることにより、上記課題を解決したのである。

#### 【0009】

結晶性を有するポリ乳酸系樹脂と非晶性を有するポリ乳酸系樹脂との混合比を特定の割合に混合した複数の樹脂層からなる脂肪族ポリエステルを用いるので、無機蒸着膜を形成させてもガスバリア性を保持することができ、かつ、無機薄膜との密着性を向上させることができる。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

以下において、この発明について詳細に説明する。

この発明にかかる脂肪族ポリエステル系フィルムは、少なくとも2層からなる2軸延伸されたフィルムである。この発明にかかる脂肪族ポリエステル系フィルムは、蒸着用として好ましく使用できる。

#### 【0011】

上記脂肪族ポリエステルとは、ポリ乳酸系樹脂を主成分とする樹脂である。上

記ポリ乳酸系樹脂とは、L-、D-、又はDL-乳酸単位を主成分とする重合体をいい、乳酸のみの重合体、又は、L-、D-、又はDL-乳酸とヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸（脂環族も含む。以下同じ）および／又は脂肪族ジオールとの共重合体であり、ポリ乳酸成分を50%以上、好ましくは70%以上、更に好ましくは90%以上含むものがあげられる。50%未満では、包装材に必要な適度な腰（弾性率）が発現出来なかったり、アンカー層との密着性や耐熱性が劣る場合がある。

#### 【0012】

上記ポリ乳酸系樹脂の重合法としては、縮重合法、開環重合法等公知の方法を採用することができる。例えば、縮重合法では、D-乳酸、L-乳酸、あるいは、これらと上記ほかのモノマーの混合物を直接脱水縮合重合することにより、任意の組成を持ったポリ乳酸系樹脂を得ることができる。

#### 【0013】

また、開環重合法（ラクチド法）では、乳酸の環状2量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤などを用いながら、選ばれた触媒を使用して、必要に応じて上記ほかのモノマーを混合して重合させることにより、ポリ乳酸系樹脂を得ることができる。

#### 【0014】

この発明に使用されるポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量の好ましい範囲としては、6万～70万であり、より好ましくは、6万～40万、とくに好ましくは10万～30万である。分子量が6万より小さいと機械物性や耐熱性等の実用物性がほとんど発現せず、70万より大きいと熔融粘度が高すぎ成形加工性に劣る場合がある。

#### 【0015】

上記ポリ乳酸に共重合される他のヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、又は脂肪族ジオール等の他のモノマーとしては、次のものがあげられる。すなわち、乳酸として所定の光学異性体を有する乳酸を持つ場合は、他の光学異性体を有する乳酸（例えば、D-乳酸に対してL-乳酸、L-乳酸に対してD-乳酸）があげられる。また、ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、3-ヒ

ドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3,3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類があげられる。

#### 【0016】

上記脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、又はこれらの無水物や誘導体があげられる。また、脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等の脂肪族ジオール、又はこれらの誘導体があげられる。いずれも、炭素数2~10のアルキレン基又はシクロアルキレン基を持つ、2官能性化合物を主成分とするものが好ましい。もちろん、これらカルボン酸成分あるいはアルコール成分のいずれにおいても、2種類以上用いても構わない。

#### 【0017】

さらに、上記脂肪族ポリエステルには少量共重合として、

- (a) 3官能基以上のカルボン酸、アルコール又はヒドロキシカルボン酸単位、
- (b) 非脂肪族ジカルボン酸単位及び／又は非脂肪族ジオール単位、を含んでもよく、また少量の鎖延長剤残基を含んでもよい。

#### 【0018】

上記(a)の単位は、溶融粘度の向上のためポリマー中に分岐を設ける目的で用いられ、具体的には、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸あるいはペンタエリスリットやトリメチロールプロパン等の多官能性成分があげられる。これらの成分は多量に用いると、得られるポリマーが架橋構造を持ち、熱可塑性でなくなったり、熱可塑性であっても部分的に高度に架橋構造を持ったマイクロゲルが生じ、フィルムにしたときフィッシュアイとなる恐れがある。従って、これら多官能性成分が、ポリマー中に含まれる割合は、ごくわずかで、ポリマーの化学的性質、物理的性質を大きく左右しない程度に制限される。

#### 【0019】



また、上記（b）においては、非脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸等があげられ、また、非脂肪族ジオールとしては、ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物等があげられる。

#### 【0020】

上記脂肪族ポリエステルは、上記ポリ乳酸系樹脂を主成分として含有するが、これ以外の樹脂成分（以下、「他樹脂成分」と称する。）を含んでもよい。透明性の観点から、30重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましく、10重量%以下が更に好ましい。この他樹脂成分の例としては、ポリ乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルがあげられる。ポリ乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとは、乳酸以外のヒドロキシカルボン酸の重合体、脂肪族ジカルボン酸及び／又は脂肪族ジオールからなるポリエステル等があげられる。ここで使用されるヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールは、それぞれ上記と同様である。

#### 【0021】

さらに、上記のポリ乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルには上記の同様の少量共重合単位を含んでもよく、また少量の鎖延長剤残基（例えば、乳酸残基または／及びイソシアネート残基）を含んでもよい。

#### 【0022】

上記の脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールからなるポリエステルを調整するには、直接法、間接法等公知の方法を採用することができる。例えば、直接法は、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを、これらの成分中に含まれる、あるいは重合中に発生する水分を除去しながら、直接重合して高分子量物を得る方法である。間接法は、オリゴマー程度に重合した後、上記ポリ乳酸系樹脂の場合と同様、少量の鎖延長剤（例えば、乳酸又は／及びイソシアネート）を使用して高分子量化する間接的な製造方法である。

#### 【0023】

上記の他樹脂成分の重量平均分子量は、3万～25万が好ましく、5万～15万がより好ましい。重量平均分子量が5万より小さいとポリマーとしての性質が劣り、特にAC剤との密着性の向上につながらないばかりか、経時的にフィルム

表面にブリードするなどの不具合を生じさせる。また、25万より大きいと熔融粘度が高くなりすぎて、ポリ乳酸との混合性の低下や、ポリ乳酸と同様にフィルムにするときの押出成形性の低下を招く。

なお、耐衝撃性の改良効果、耐寒性の点から、他樹脂成分は、ガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下、より好ましくは  $-30^{\circ}\text{C}$  以下であることが好ましい。

#### 【0024】

特に好適な他樹脂成分としては、例えばポリエチレンスベレート、ポリエチレンセバケート、ポリエチレンデカンジカルボキシレート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンセバケート、ポリブチレンサクシネートアジペートやこれらの共重合体があげられる。

#### 【0025】

この発明においては、上記他樹脂成分と共に、又は他樹脂成分に代えて、ポリ乳酸系樹脂と他樹脂成分とのブロック共重合体（その一部エステル交換生成物、少量の鎖延長剤残基を含んだ生成物も含む。）を使用することもできる。このブロック共重合体は、任意の方法で調整することができる。例えば、ポリ乳酸系樹脂又は他樹脂成分のいずれか一方を別途重合体として準備しておき、この重合体の存在下に他方の構成モノマーを重合させる。通常は、予め準備した他樹脂成分の存在下でラクチドの重合を行うことにより、ポリ乳酸と他樹脂成分のブロック共重合体を得る。基本的には、他樹脂成分を共存させる点が相違するだけで、ラクチド法でポリ乳酸系樹脂を調整する場合と同様に重合を行うことができる。この時、ラクチドの重合が進行すると同時に、ポリ乳酸と他樹脂成分の間で適度なエステル交換反応が起こり、比較的ランダム性が高い共重合体を得られる。出発物質として、ウレタン結合を有する脂肪族ポリエステルウレタンを用いた場合には、エステル—アミド交換も生成する。

#### 【0026】

上記脂肪族ポリエステルフィルムは、2層から構成される。そのうち、一方の層（以下、「A層」と称する。）は、非晶性ポリ乳酸系樹脂及び結晶性ポリ乳酸系樹脂を含有し、A層中の各樹脂の混合割合は、（非晶性ポリ乳酸系樹脂の質量%） $\geq$ （結晶性ポリ乳酸系樹脂の質量%）の関係を有する。

さらに、非晶性ポリ乳酸系樹脂の質量%：結晶性ポリ乳酸系樹脂の質量% = 50：50～90：10が好ましく、60：40～85：15がより好ましい。これにより、A層は、易接着層となる。

#### 【0027】

非晶性ポリ乳酸系樹脂の質量%が結晶性ポリ乳酸系樹脂の質量%より少ないと、アンカー剤と十分な接着性を得られない。また、非晶性ポリ乳酸系樹脂のみであると、フィルム同士のブロッキングが生じ、好ましくない。

#### 【0028】

さらに、各々のポリ乳酸重合体中のD-乳酸とL-乳酸の割合は、非晶性ポリ乳酸系樹脂が、10：90～90：10が好ましく、結晶性ポリ乳酸系樹脂が、0.5：99.5～6：94が好ましい。

#### 【0029】

配合成分の一つである非晶性ポリ乳酸系樹脂のD-乳酸とL-乳酸の割合が10：90より小さく、又は90：10より大きい場合は、徐々に結晶性を示すために、アンカー剤との密着性が不十分になる。もう一つの配合成分である結晶性ポリ乳酸系樹脂のD-乳酸とL-乳酸の割合が6：94より大きい場合は、密着性が向上するものの、アンカー塗布前のフィルム表裏面同士がブロッキングしやすくなり、好ましくない。

#### 【0030】

なお、0.5：99.5以下のものは、性能的には使用できるが、工業的に高コストとなり、好ましくない。また、この易接着層単独では、非晶性のポリ乳酸を結晶性のポリ乳酸より多く含んでいるために、延伸後の熱処理温度を上げることが出来ずに、フィルムの耐熱性が劣る。

#### 【0031】

また、他方の層（以下、「B層」と称する。）は、非晶性ポリ乳酸系樹脂及び結晶性ポリ乳酸系樹脂を含有し、B層中の各樹脂の混合割合は、（非晶性ポリ乳酸系樹脂の質量%） $\leq$ （結晶性ポリ乳酸系樹脂の質量%）の関係を有する。

さらに、非晶性ポリ乳酸系樹脂の質量%：結晶性ポリ乳酸系樹脂の質量% = 30：70～0：100が好ましく、15：85～0：100がより好ましい。こ

れにより、B層は、衝撃強度が増し、耐熱性を有する。

#### 【0032】

上記B層の衝撃強度、具体的にハイドロショット衝撃値は、30 kgf・mm以上が好ましく、50 kgf・mm以上がより好ましく、60 kgf・mm以上がさらに好ましい。ハイドロショット衝撃値が30 kgf・mm以上であると、包装材として実用に耐えることができる。

#### 【0033】

更に各々のポリ乳酸重合体中のD-乳酸とL-乳酸の割合は、結晶性ポリ乳酸系樹脂が、0.5:99.5~6:94が好ましく、0.5:99.5~4.5:95.5がより好ましい。非晶性ポリ乳酸系樹脂のD-乳酸とL-乳酸の割合は、10:90~90:10であるが、B層の非晶性ポリ乳酸系樹脂の量は、強度、耐熱性の観点からは、少ない方がよい。

#### 【0034】

配合成分の一つである結晶性ポリ乳酸系樹脂のD-乳酸の割合が6/94より大きい場合は、密着性が向上するものの、アンカー塗布前のフィルム表裏面同士がブロッキングしやすくなり、好ましくない。もう一つの配合成分である非晶性ポリ乳酸系樹脂のD-乳酸の割合が10/90より小さく、又は90/10より大きい場合は、徐々に結晶性を示すために、アンカー剤との密着性が不十分になる。

#### 【0035】

なお、0.5:99.5以下のものは、性能的には使用できるが、工業的に高コストとなり、好ましくない。また、この易接着層単独では、非晶性のポリ乳酸を結晶性のポリ乳酸より多く含んでいるために、延伸後の熱処理温度を上げることが出来ずに、フィルムの耐熱性が劣る。

#### 【0036】

上記脂肪族ポリエステルフィルムは、少なくとも2層から形成されるが、その層構成としては、A層/B層、A層/B層/A層、A層/B層/B層/A層、A層/B層/A層/B層等を例示できるが、少なくともA層が外層にあることが好ましい。A層は易接着層なので、得られる脂肪族ポリエステルフィルムにヒート

シール性を付与することができる。

#### 【0037】

上記の各A層の厚みの合計と各B層の厚みの合計とは、A層の厚みの合計よりB層の厚みの合計の方が厚い方が好ましい。B層の厚みの合計の方を厚くすることにより、十分な強度を得ることができる。

#### 【0038】

このような構成の延伸フィルムを110℃以上、結晶性ポリ乳酸系樹脂の融点未満、好ましくは115℃～「結晶性ポリ乳酸系樹脂の融点－20」℃で熱固定する事により、フィルムに十分な強度と耐熱性を付与することができる。

#### 【0039】

上記脂肪族ポリエステルフィルムの最外層を構成するA層及び／又はB層には、フィルム加工時の滑り性を付与したり、蒸着加工時のロール走行性を保ったりするために、滑剤が添加されるのが好ましい。この滑剤としては、好ましくは無機系粒子が選択される。

#### 【0040】

この無機系粒子を構成する無機物質としては、シリカ等の二酸化ケイ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、二酸化チタン、カオリン、アルミナ等があげられ、好ましくは、シリカ等の二酸化ケイ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、二酸化チタン、カオリンがあげられ、特に好ましくは、シリカ等の二酸化ケイ素である。更に、連鎖状の二酸化ケイ素粒子を用いると、フィルム製造時や、アンカーコート、薄膜形成工程時の粒子の脱落も少なく好ましい。上記無機系粒子は上記のうち1種のみを使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

#### 【0041】

上記の無機系粒子の配合量は、無機系粒子含有層の脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.01～6重量部が好ましく、0.01～3重量部がより好ましく、0.01～1重量部が更に好ましい。0.01重量部より少ないと滑り性を与える効果が出ない場合がある。また、6重量部より多いと、粒子の脱落や透明性の劣化が生じる場合がある。

## 【0042】

また、透明性が必要なフィルムにおいては、上記無機系粒子の配合量をできるだけ減らしておくことが望ましい。また、配合量を少なくしても、粒径が大きいと透明なフィルムが得難い。透明性の定義としてはヘーズを用いることができる。これは、JIS K 7105で測定することができる。このヘーズは、10%以下のものが好ましい。ヘーズが10%を越えると十分な透明性が得られない場合がある。

## 【0043】

さらに、透明性を得たいときは、配合する無機系粒子の種類や粒径、フィルムの厚みにもよるが、多くとも0.5部程度にすることが好ましい。それ以上入れると、フィルムのヘーズが10%を超え、クリア感に欠ける。

## 【0044】

また、後述するように、ガスバリア性を付与するために、薄膜層を形成させる場合において、ピンホールの発生を防止する必要がある。この場合、上記無機系粒子含有層の内、後工程でアンカーコート剤（AC剤）を塗布し、無機薄膜を蒸着する層の厚みを $a$ （ $\mu\text{m}$ ）、無機系粒子の最大粒径を $b$ （ $\mu\text{m}$ ）、無機系粒子の平均粒径を $c$ （ $\mu\text{m}$ ）としたとき、下記の式（1）～式（4）の全てを同時に満たすことが好ましい。

$$1 \leq a \leq 15 \quad (1)$$

$$0.5 \leq b \leq 2.5a \quad (2)$$

$$0.1 \leq c \leq 5 \quad (3)$$

$$c \leq a \quad (4)$$

## 【0045】

上記無機系粒子含有層の厚みが $1\mu\text{m}$ より薄いと、実質的に含有粒子を担持しにくくなり、粒子が脱落しやすくなる。一方、 $15\mu\text{m}$ より厚いと、滑り性付与に必要な表面性を付与しにくい。より好ましい厚みは、 $1.5 \sim 10\mu\text{m}$ である。

## 【0046】

また、上記無機系粒子の最大粒径が $0.5\mu\text{m}$ より小さいと、フィルムの走行

性に適した滑り性を付与できない。一方、上記無機系粒子含有層の厚みの 2.5 倍より大きいと、十分な防湿性を付与できない。より好ましい最大粒径は、2.0 ~ 15  $\mu\text{m}$  であり、かつ、同時に上記 (2) 式を満足する範囲である。

#### 【0047】

さらに、上記無機系粒子の平均粒径は、大きいほどフィルムの表面は粗され滑り性は向上し、摩擦係数が小さくなる特徴を有する。しかし、上記無機系粒子の平均粒径が 0.1  $\mu\text{m}$  より小さいと、滑り性を与える効果が低すぎる。一方、5  $\mu\text{m}$  より大きいと、表面の平滑性は低下し、粒子の脱落が起こりやすくなり、フィルムに防湿効果を付与するための薄膜を形成するときに薄膜抜けが発生してピンホールが発生したり、硬度の高い無機系粒子ではフィルム面同士でこすれあったとき薄膜に傷等が発生する。より好ましい平均粒径は、0.4 ~ 4.5  $\mu\text{m}$  である。また、防湿性を付与する目的で、無機薄膜を付与する場合は、更にこの発明の範囲に粒径を選択することで、良好な酸素ガスバリア性 (10 cc/m<sup>2</sup>・24 hr 以下) を付与することができる。この無機系粒子の平均粒径は、沈降天秤式測定法、コールターカウンター測定法、光散乱法等を用いて測定することができる。

#### 【0048】

また、無機系粒子の平均粒径の大きさが、無機系粒子含有層の厚み以下である。無機系粒子の平均粒径の大きさが、無機系粒子含有層の厚みより大きいと、粒子脱落が生じやすい。

#### 【0049】

ところで、上記無機系粒子含有層が A 層の場合、A 層を構成するポリ乳酸系樹脂の融点が、B 層を構成するポリ乳酸系樹脂の融点よりも低いか、融点を持たない条件とすると、A 層中の粒子周囲のポリ乳酸系樹脂に対して、延伸歪みが少なくなり結果として添加無機系粒子が脱落しづらくなり、好ましい。

#### 【0050】

次に、この発明にかかる 2 軸延伸された脂肪族ポリエステルフィルムの製造法について説明する。

この製造法としては、一般の積層フィルムの製造方法を採用することができる

が、共押出法が特に好ましい。以下、この共押出法による積層化の例について説明する。

#### 【0051】

まず、A層及びB層のそれぞれの層を形成する原料として、ポリ乳酸系樹脂を主成分とする脂肪族ポリエステルや無機系粒子等を共押出積層用押出装置に供給する。これらの原料は予め、別の押し出し機でストランド形状に押し出してペレットを作製しておいても良い。いずれも、分解による分子量の低下を考慮しなければならないが、均一に混合させるには後者を選択する方がよい。

#### 【0052】

上記原料を十分に乾燥し、水分を除去した後、押出機で熔融する。ポリ乳酸系樹脂は、D-乳酸構造とL-乳酸構造の組成比によって融点が変わることや、脂肪族ポリエステルの融点と混合の割合を考慮して、適宜熔融押出温度を選択する。実際には100～250℃の温度範囲が、通常選ばれる。

#### 【0053】

次に、積層される層の数に合わせて、2又は3台以上のマルチマニホールド又はフィードブロックを用いて積層化し、スリット状のダイから2層以上の熔融シートとして押し出す。その際、それぞれの層の厚みはメルトラインに設置したギアポンプ等の定量フィーダーによるポリマーの流量調節により設定することができる。また、上記の外層を構成するためのマルチマニホールド又はフィードブロックには、上記無機系粒子を熔融樹脂中に供給する。

#### 【0054】

次いで、このダイから押し出された熔融シートを、回転冷却ドラム上でガラス転移温度以下に急冷固化し、実質的に非晶質の未配向シートを得る。この際、シートの平滑性や厚さばらつきを向上させる目的で、シートと回転冷却ドラムとの密着性を高める事が好ましく、この発明においては、静電印加密着法及び、又は液体塗布密着法が好ましく用いられる。

#### 【0055】

上記の原料には、諸物性を調整する目的で、熱安定剤、加水分解防止剤、光安定剤、光吸収剤、光分解促進剤、可塑剤、無機充填材、着色剤、顔料等を添加す



ることもできる。

#### 【0056】

このようにして得られたフィルムは、延伸倍率が低いとフィルム表面上に無機系粒子が突起しない。このため、無機系粒子を突起させて、フィルムの表面の粗さを向上させるためには、十分フィルムを配向させておくことが必要である。具体的には、2軸延伸することにより、配向されたフィルム（以下、「2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルム」と称する。）を得るのがよい。このときの配向の指標は、A層、及びB層が表層にある場合はB層も面配向 $\Delta P$ で $3.0 \times 10^{-3}$ 以上、更に好ましくは $5 \times 10^{-3}$ 以上がよい。これを達成するには少なくとも1軸方向に1.5倍以上延伸させることが必要である。

#### 【0057】

この2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルムは、2軸方向に延伸し、次いで、固定しながら熱処理を行う。これにより、熱固定された2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルムが得られる。このフィルムの縦方向又は横方向の少なくとも一方のオープン中120℃での収縮率が10%以下、より好ましくは5%以下であることが好ましい。この収縮率が10%を越えると、AC剤塗布乾燥時熱収縮しやすく、好ましくない。

#### 【0058】

得られた多層2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルムの表面粗さ $R_a$ （中心線平均粗さ）は、 $0.01 < R_a \leq 0.08$ であることが好ましく、さらにこの範囲においては $R_z$ （十点平均粗さ）が2.0以下であることがより好ましい。

#### 【0059】

$R_a$ が大きいほどフィルムの表面が粗く、滑り性が高くなる。しかし、 $R_a$ が大きすぎるとフィルムの平滑性が劣ることとなる。平滑性の指標としては、 $R_z$ を用いることができる。 $R_a$ に比してこの数値が大きいほど、フィルムの凹凸（粗さ）がまばらであり、均一性がなく、 $R_a$ の数値に近づくほど凹凸の大きさも均一であることを示す。 $R_a$ や $R_z$ の測定は、JIS B 0601に従って測定することができる。

#### 【0060】

多層 2 軸配向脂肪族ポリエステル系フィルムの摩擦係数は、静摩擦係数で 0.8 以下がよく、0.5 以下が好ましく、0.3 以下がより好ましい。摩擦係数には、静摩擦係数と動摩擦係数がある。一般的には、静摩擦係数が小さいと動摩擦も小さくなる。また、静摩擦係数の方が動摩擦係数よりも大きな数値を示す。フィルムは連続的に生産され、通常はロール状にされる。このとき、フィルム同士が接触するので、フィルムの摩擦係数が大きいと滑らず、一様にきれいに巻き取ることとはできない。また、その後の蒸着工程やフィルムの加工、例えば印刷やラミネート、製袋においても同様に問題となり、場合によっては静電気を発生させ、生産性を著しく低下させることもある。このため、静摩擦係数で評価すると、上記の要件を満たすのがよい。

#### 【0061】

本発明の脂肪族ポリエステルフィルムに施される蒸着法としては、EB 蒸着、誘導加熱蒸着、マグネトロンスパッタ法、CVD 法等公知の方法があげられる。無機薄膜の厚みの十分な防湿性を付与できる下限は 20 nm であり、経済的な厚みの上限は、100 nm である。更に好適な範囲は 30 ~ 70 nm である。

#### 【0062】

上記薄膜層としては無機薄膜がよく、この材質としては、純アルミニウム (99.9 at % 以上) を使用することができるが、これ以外に、主成分としてアルミニウムを 90.0 ~ 99.8 at % とし、マグネシウム、シリコン、タンタル、チタン、硼素、カルシウム、バリウム、炭素、マンガン等を少なくとも 1 種以上の添加元素を 0.2 ~ 10.0 at % を含む材質がよく、アルミニウムを 92 ~ 99.5 at % とし、添加元素を 0.5 ~ 8 at % を含む材質が好ましい。これは、純アルミに比較して、薄膜層の結晶が微細化されるため、透過ガスのパスが長くなること、薄膜の強度が向上し、表面に凹凸を形成している添加粒子が脱落しづらくなるためと考えられる。膜の光沢度を向上させるためには、添加元素の添加量の上限は好適には 10 at % 以下、より好適には 7 at % 以下、更に好適には 4 at % 以下にすることが必要である。

#### 【0063】

透明性が特に必要な用途においては、酸化処理若しくは窒化酸化処理した上記

材料（以下、「透明蒸着材料」と称する。）からなる薄膜を用いるとよい。蒸着法においては予め反応次数の低い酸化物、窒化物を高真空容器中で電子線などにより照射加熱する。このとき、若干の酸素、窒素を適宜導入して、反応次数をコントロールする。スパッタ法に於いては、合金ターゲットを使用し、アルゴンガスに窒素及びもしくは酸素を適量混合し反応させながら製膜することで目的の膜を製造できる。

#### 【0064】

上記透明蒸着材料を例示すると、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化シリコン・アルミニウムの混合体、酸化亜鉛、酸化チタンなどがよい。より好ましくは、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化シリコン・アルミニウムであり、更に好ましくは酸化シリコン、酸化アルミニウムである。これらの酸化次数は、酸化シリコンで例示すると、 $\text{SiO}_x$ において、 $x=1.0\sim 1.9$ であり、より好ましくは、 $x=1.3\sim 1.7$ である。これらは、蒸着時の材料の酸素純度及び、酸素導入によりコントロールする。測定はESCAにて測定する。 $x=1.0$ を下回ると、膜が着色し、透明性を損ね、好ましくない。 $x=1.9$ を上回るとガスバリア性が不十分となる。

#### 【0065】

上記薄膜層と基材となる脂肪族ポリエステル系フィルムとの密着性を向上する目的で、上記薄膜層を形成する前に、アンカーコートを行う。このアンカーコートの厚みは、好ましくは、 $0.01\sim 5\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1\sim 2\mu\text{m}$ である。アンカーコート層には、従来ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系フィルムに蒸着を施すときに下塗り層として使用される樹脂であれば特に限定されないが、基材の生分解後の環境問題に配慮して、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂から選ばれた1種以上で有ることが好ましい。

#### 【0066】

上記コート用樹脂の溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノールなどのアルコール系溶剤、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミ

ド、酢酸エチル、ベンゼン、トルエン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、クロロホルム、メチルエチルケトンなどが使用できるが、ポリ乳酸系樹脂との密着性からメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルの群から選ばれた1種もしくは2種以上の混合溶剤を使用するとより好ましい。

#### 【0067】

本発明の基材は、アンカーコートとの密着性が良好で、アンカーコートを施すことにより、無機薄膜の密着性を高めることができる。下塗り層の形成方法も、特に限定されず、グラビアコーティング、リバースコーティング等の樹脂液のコーティングに使用される方法や、延伸工程でのインラインコーティング法を樹脂液の性状から適宜選択すればよい。

#### 【0068】

得られたガスバリア性脂肪族ポリエステル系フィルムの薄膜層側から測定した光沢度は、アルミ蒸着薄膜（60 nm）をつけて評価し、400%以上がよく、500%以上が好ましい。400%より低いと、高級感に欠ける。

#### 【0069】

また、得られたガスバリア性脂肪族ポリエステル系フィルムの酸素ガス透過率は、 $10 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 以下がよく、 $7 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 以下が好ましく、 $4 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 以下がより好ましい。 $10 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ より大きいと、十分なガスバリア機能を有していない。この場合、例えば包装材料としての使用が不適となる。

#### 【0070】

ところで、基材となる脂肪族ポリエステル系フィルムのA層に無機薄膜層との密着性を向上する目的で、無機薄膜層を形成する前に、アンカーコートを行なうことが好ましい。このアンカーコートの厚みは、好ましくは、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ である。アンカーコート層には、従来フィルムに蒸着を施すときに下塗り層として使用される樹脂であれば特に限定されないが、基材の生分解後の環境問題に配慮して、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリオレフィン系樹

脂から選ばれた 1 種以上で有ることが好ましい。

#### 【0071】

上記コート用樹脂の溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノールなどのアルコール系溶剤、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、ベンゼン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、クロロホルムなどが使用できるが、ポリ乳酸系樹脂との密着性からメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、ベンゼン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤の群から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上の混合溶剤を使用すると良い。

#### 【0072】

上記の基材となる脂肪族ポリエステルフィルムにアンカーコートを施すことにより、無機薄膜の密着性を高めることができる。下塗り層の形成方法も、特に限定されず、グラビアコーティング、リバースコーティング、などの樹脂液のコーティングに使用される方法を樹脂液の性状から適宜選択すればよい。

#### 【0073】

また、上記の脂肪族ポリエステル系フィルムのアンカー層塗布側に、アルミニウムを主成分としてマグネシウム、シリコン、タンタル、チタン、硼素、カルシウム、バリウム、炭素、マンガンのうち少なくとも 1 種の元素を含む合金の薄膜層、もしくはアルミニウム、シリコンの 1 種以上の酸化薄膜層を形成させることにより、基材との密着性に優れたガスバリア性脂肪族ポリエステル系フィルムを得ることができる。

#### 【0074】

##### 【実施例】

以下、この発明について実施例を用いてより詳細に説明するが、これらによりこの発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例及び比較例における物性値等は、下記の方法によって測定、評価し、また、使用したポリ乳酸系樹脂は、下記の方法で製造した。

#### 【0075】

## [重量平均分子量]

東ソー（株）製HLC-8120GPCゲルパーミエーションクロマトグラフ装置を用い、以下の測定条件で、標準ポリスチレンで検量線を作製し、重量平均分子量を求めた。

・使用カラム：島津製作所製 Shim-Pack シリーズ

GPC-801C

GPC-804C

GPC-806C

GPC-8025C

GPC-800CP

・溶媒：クロロホルム

・サンプル溶液濃度：0.2 wt/vol %

・サンプル溶液注入量：200  $\mu$ l

・溶媒流速：1.0 ml/分

・ポンプ、カラム、検出器温度：40℃

・スタンダード；ポリスチレン

## 【0076】

## [光沢度の測定方法]

JIS K 7105にしたがって測定した。測定角度は60°とした。

## [フィルムのヘーズの測定方法]

JIS K 7105にしたがって測定した。

## [酸素ガス透過率]

JIS K 7126 B法にしたがって測定した。

## 【0077】

## [耐衝撃性]

東洋精機製ハイドロショット衝撃試験機（型式HTM-1）を用い、温度23℃下で、直径1/2インチの撃芯を3 m/secの速度でフィルムに衝突させ、破壊に要したエネルギーを算出した。

30 kgf・mm以下では、包装材として十分な強度でなく、好ましくは30

kgf・mm以上、より好ましくは、50kgf・mm以上、更に好ましくは60kgf・mm以上の耐衝撃性が必要である。

#### 【0078】

##### [収縮率]

フィルムをP/V方向にそれぞれ、15mm幅、150mm長に調整し、100mm長さの標線を記したサンプルを熱風循環式オーブンにて120℃5分間熱処理し、フィルムの収縮率を下記式にて算出した。

$$\text{収縮率 (\%)} = \{1 - (\text{熱処理後の標線間長さ}) / (\text{熱処理前の標線間長さ})\} \times 100$$

#### 【0079】

##### [走行傷つき性]

ロール ツー ロール タイプの真空蒸着装置にフィルムロールを装着し、10-4TORRの真空度に減圧した後、速度100m/minにてアルミニウムを蒸着、巻き取り後、常圧にて巻き戻し、下記の基準で傷つき性を判定した。

◎：特に良好

○：良好

△：やや良好で、製品として使用できる

×：製品として使用できない

#### 【0080】

##### [平均粒径]

コールターカウンター測定法（コールター社製コールターカウンターII）により粒度分布を測定し、算出した。

##### [最大粒径]

篩にかけて最大粒径を測定した。

##### [フィルム厚み]

（株）テクロック製ダイヤルゲージSM-1201で十点測定を行い、その平均値で厚みとした。単位はμmである。

#### 【0081】

##### [ラミ強度]

(1) 2液硬化型ウレタン系接着剤；下記の割合で調合する。

- ・主剤：三井武田ケミカル製 タケラック A-515 … 50 g、
- ・硬化剤：三井武田ケミカル製 タケネート A-50 … 5 g、
- ・溶剤：酢酸エチル … 40 g、
- ・混合比：主剤：硬化剤：溶剤＝10：1：8、
- ・塗布方法：メイヤーバー：#4にて、適量を塗布面に滴下し、ハンドコートする。
- ・塗布面：AC済み未蒸着フィルムは、AC塗布面、蒸着済みフィルムは試料のアルミ蒸着面。
- ・乾燥条件：80℃×30秒（強制熱風循環換気方式オープン）。

#### 【0082】

(2) ラミ条件

- ・ラミ構成：脂肪族ポリエステルフィルム／アルミ蒸着面／ウレタン系接着剤／#25PET（フィルムとフィルムの貼り合わせ）。
- ・ラミ加熱ロール条件：ラミ温度 85℃。
- ・ラミ後エージング条件：35℃×2日（48H）。

#### 【0083】

(3) ラミ強度測定

- ・試料調整：
  - i：試料反蒸着面に両面粘着テープを貼る
  - ii：15mm幅（TD）×150mm（MD）にカット
  - iii：試料両面テープとプラスチック板を貼り合わせる（プラスチック板・30mm幅×150長さ×2厚×ポリカーボネート板）
- ・測定：プラスチック板と#25PETを180°剥離強度測定
- ・引っ張り速度：100mm／分

#### 【0084】

ラミ強度は、スティックスリップ現象を示す場合があり、下限値平均として、下記基準で評価した。

◎：ラミ強度 300gr／15mm幅以上



○: ラミ強度 100 gr / 15mm幅以上

△: ラミ強度 50 ~ 100 gr / 15mm幅未満

×: ラミ強度 50 gr / 15mm幅未満

#### 【0085】

##### [総合評価]

ガス透過率、全厚、剥離強度、ヘーズの各測定値、及び走行傷つき性、ラミ強度の評価の全部を考慮し、下記の基準で評価した。

◎: 特に優れている

○: 優れている

△: 実用範囲である

×: 使えない

#### 【0086】

##### [ポリ乳酸系樹脂の製造1、2]

ピューラックジャパン社製のL-ラクチド（商品名: PURASORB L）100 kgに、オクチル酸スズを15 ppm添加したものを、攪拌機と加熱装置を備えた500 Lバッチ式重合槽に入れた。窒素置換を行い、185℃、攪拌速度100 rpmで、60分間重合を行った。得られた溶融物を、真空ベントを3段備えた三菱重工業（株）製の40 mm φ 同方向2軸押出機に供給し、ベント圧4 torrで脱揮しながら、200℃でストランド状に押出してペレット化した。

#### 【0087】

得られたポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は20万であり、L体含有量は99.5%であった。また120℃4時間アニール後のペレットのDSCによる融点は178℃であった。以下同様に、仕込みL-ラクチドと、DL-ラクチドの量を調整して、重量平均分子量20万、L体含有量98.0%の乳酸系樹脂を調整した。120℃4時間アニール後のペレットのDSCによる融点は162℃であった。

#### 【0088】

##### [ポリ乳酸系樹脂の製造3、4]

ピューラックジャパン社製L-ラクチド(商品名:PURASORB L) 94 Kgと同社製DL-ラクチド(商品名:PURASORB DL) 6 Kgに、オクチル酸スズ15 ppm添加し、攪拌機と加熱装置を備えた500 Lバッチ式重合槽に入れた。窒素置換を行い、185℃、攪拌速度100 rpmで、60分重合を行った。得られた溶融物を、真空ベントを3段備えた三菱重工業(株) 40 mm  $\phi$  同方向2軸押出機に供し、ベント圧4 torrで脱揮しながら、200℃でストランド状に押し出し、ペレット化した。

#### 【0089】

得られた乳酸系樹脂の重量平均分子量は20万、L体含有量は97.0%であった。また120℃4時間アニール後のペレットのDSCによる融点は154℃であった。以下同様に、仕込みL-ラクチドと、DL-ラクチドの量を調整して、重量平均分子量20万、L体含有量94.8%の乳酸系樹脂を調整した。120℃4時間アニール後のペレットのDSCによる融点は145℃であった。

#### 【0090】

##### [ポリ乳酸系樹脂の製造5]

ピューラックジャパン社製L-ラクチド(商品名:PURASORB L) 85 Kgと同社製DL-ラクチド(商品名:PURASORB DL) 15 Kgに、オクチル酸スズ15 ppm添加し、攪拌機と加熱装置を備えた500 Lバッチ式重合槽に入れた。窒素置換を行い、185℃、攪拌速度100 rpmで、60分重合を行った。得られた溶融物を、真空ベントを3段備えた三菱重工業(株) 40 mm  $\phi$  同方向2軸押出機に供し、ベント圧4 torrで脱揮しながら、200℃でストランド状に押し出し、ペレット化した。

得られた乳酸系樹脂の重量平均分子量は20万、L体含有量は92.6%であった。120℃4時間アニール後のペレットのDSCによる結晶融点は、131℃であった。

#### 【0091】

##### [ポリ乳酸系樹脂の製造6]

ピューラックジャパン社製L-ラクチド(商品名:PURASORB L) 80 Kgと同社製DL-ラクチド(商品名:PURASORB DL) 20 Kgに

、オクチル酸スズ 15 ppm 添加し、攪拌機と加熱装置を備えた 500 L バッチ式重合槽に入れた。窒素置換を行い、185℃、攪拌速度 100 rpm で、60 分重合を行った。得られた溶融物を、真空ベントを 3 段備えた三菱重工業（株）製 40 mm  $\phi$  同方向 2 軸押出機に供し、ベント圧 4 torr で脱揮しながら、200℃でストランド状に押し出し、ペレット化した。

得られた乳酸系樹脂の重量平均分子量は 20 万、L 体含有量は 89.7% であった。DSC による結晶融点は存在せず、非晶であることを確認した。

## 【0092】

【表 1】

		D%	重量平均 分子量	ガラス転移 温度(℃)	融点 (℃)	結晶性	バルクの $\Delta$ Hm(J/g)
製 造 例	1	0.5	20万	56	178	高結晶性	50
	2	2	20万	56	162	結晶性	42
	3	3	20万	56	154	結晶性	38
	4	5.2	20万	56	145	結晶性	35
	5	7.4	20万	53	131	低結晶性	13
	6	10.3	20万	53	—	非晶性	0

アニル 120℃, 4 hr

## 【0093】

（実施例 1～8、比較例 1～5）

無機系粒子として、平均粒径 1.4  $\mu$ m の粒状二酸化ケイ素（シリカ）（富士シリシア化学（株）製、商品名：サイリシア 310P）1 重量部をそれぞれ乾燥して十分に水分を除去した後、表 2、3 の A 層を構成するポリ乳酸系樹脂 100 質量部とともに  $\phi$  40 mm 同方向 2 軸押出機に投入して、約 200℃に設定して溶融混合し、ストランドにして押し出し、冷却しながらペレット状にカットした。このペレットをマスターバッチとし、再度乾燥して、同じく乾燥した表 2、3 に示す A 層を構成するポリ乳酸系樹脂に対し 10 質量%を混合し、これを表面層とした。この表面層と表 2、3 に示す中間層（B 層）を表 2、3 に示す厚みの比で、2 種 3 層構成の共押出積層用押出装置の最外層の  $\phi$  40 mm 同方向 2 軸押出機に投入し設定温度 210℃でシート状に共押出しをし、回転する冷却ドラムで急冷固化させ、実質的に非晶質のシートを得た。

## 【0094】

得られたシートを三菱重工業（株）製フィルムテンターを用い、温水循環式ロールと接触させつつ赤外線ヒーターを併用して75℃に加熱し、周速差ロール間で縦方向に3.0倍延伸し、次いで、この縦延伸シートをクリップで把持しながらテンターに導き、シート流れの垂直方向に75℃で3.0倍延伸した後、140℃で約15秒間熱処理し、25 $\mu$ m厚みのフィルムを作成した。フィルムはワインダーにて巻き取られる直前にAC塗布面にコロナ処理を施した。

## 【0095】

次いで、密着性を高める目的で、蒸着前にコロナ処理側に共重合ポリエステル系樹脂（東洋紡績（株）製バイロン200）1質量部とイソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業（株）製ヘキサメチレンジイソシアネート）0.1質量部、トルエン25質量部、メチルエチルケトン25質量部からなるアンカーコート剤をドライ換算0.2 $\mu$ m塗布し、80℃で乾燥した。得られた脂肪族ポリエステル系フィルムにしわなどの発生は無かった。そして、一方の表面層に電子ビーム加熱方式真空蒸着機（レイボルト社製）を用いて、真空度 $1 \times 10^{-4}$  hPaの雰囲気下で連続的に蒸着処理を行い、純度99.9 at %のアルミ材料から厚み60 nmのアルミ蒸着膜を形成した。

得られたフィルムのガスバリア性（酸素ガス透過率）、ラミ強度、ヘーズ、走行傷つき性を上記の方法で測定及び評価した。その結果を表2及び3に示す。

## 【0096】

## （実施例9）

実施例1で製造した脂肪族ポリエステルフィルムにアルミニウム又はアルミニウム-シリカ-マンガン合金を電子線蒸着法にて製膜した。純アルミ（99.9 at %）の真空度 $1 \times 10^{-4}$  hPaでの蒸着膜（膜厚60 nm）の平均グレインサイズは、100 nmであった。AlSiMn合金（98.1 at % / 1.1 at % / 0.8 at %）の同条件の膜のグレインサイズは30 nmであった。前者の酸素ガス透過率は $5 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ であり、後者は $3 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ と良好であった。また、前者の光沢度は766 %で、非常に良好な金属光沢を示した。また、後者の光沢度は722 %で良好な金属光沢を示

した。

ラミ強度は  $400 \text{ gr} / 15 \text{ mm}$  幅であった。なお、実施例 1 で製造した脂肪族ポリエステルフィルムの蒸着前の表面の光沢度は、 $120\%$  であった。

#### 【0097】

(実施例 10)

実施例 1 で製造した脂肪族ポリエステルフィルムに、AC 剤を塗布後、アルミ含有率が  $91 \text{ at}\%$ 、マグネシウム  $4.5 \text{ at}\%$ 、タンタル  $3.5 \text{ at}\%$  のアルミ合金とした以外は、実施例 9 と同様として蒸着膜を形成した。得られたフィルムの酸素ガス透過率は  $4 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 、光沢度は  $550\%$ 、ラミ強度は  $390 \text{ gr} / 15 \text{ mm}$  幅で、包装用製品として使用できるレベルであった。

#### 【0098】

(実施例 11)

実施例 1 で製造した脂肪族ポリエステルフィルムに、AC 剤を塗布後、 $X=1.5$  の酸化シリコン ( $\text{SiO}_x$ ) を、電子ビーム蒸着法で厚み  $40 \text{ nm}$  の薄膜を形成した。得られたフィルムの酸素ガス透過率は  $3 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 、ラミ強度は  $370 \text{ gr} / 15 \text{ mm}$  幅で、包装用製品として使用できるレベルであった。

#### 【0099】

(実施例 12)

実施例 1 で得られた厚さ  $25 \mu\text{m}$  の蒸着処理をしたフィルムを長手方向に  $100 \text{ mm}$ 、幅方向に  $15 \text{ mm}$  のサイズに切り出したフィルム試験片を、20 メッシュの SUS 網製ホルダーに挟み込み、完熟腐葉土  $20 \text{ Kg}$ 、ドッグフード（日本ペットフード（株）製ビタワン） $10 \text{ Kg}$  とともに、家庭用コンポスター（静岡製機（株）製エコロンボ EC-25D）に入れ、毎日  $500 \text{ cc}$  の水を加えながら、5 週間放置し、5 週間後の回収率（ホルダー中に残存していた率）を測定した。回収率は  $30\%$  以下で明らかに分解が進行しており、良好な生分解性を示した。

#### 【0100】

【表 2】

			実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
A層	ホリ乳酸 1	製造例番号	6							
		D %	10.3							
	ホリ乳酸 2	製造例番号	2					3	4	5
		D %	2					3	5.2	7.4
	ホリ乳酸 1 : ホリ乳酸 2	(質量比)	90:10	85:15	75:25	60:40	50:50	60:40	60:40	60:40
B層	ホリ乳酸 3	製造例番号	2							
		D %	2							
	ホリ乳酸 4	製造例番号	6							
		D %	10.3							
	ホリ乳酸 3 : ホリ乳酸 4	(質量比)	100:0	100:0	100:	100:0	100:0	50:50	70:30	85:15
	厚み(*1)	( $\mu$ m)	3.5/18/3.5							
積層 フィルム	ヘス*	(%)	3	3	3	3	4	4	3	3
	耐衝撃性 (J/t・D <sub>50</sub> ・エツト衝撃値)	(kgf・mm)	72	76	79	83	88	36	53	62
	120°Cでの 収縮率P/V	(%)	3.0/1.7	4.2/1.7	4.0/1.8	3.8/1.9	3.7/1.6	7.8/7.5	4.8/4.7	3.9/3.6
	A層へ塗布したAC剤		ホリエステル系							
	蒸着前強度	(g/15mm幅)	450	400	370	350	300	370	400	450
蒸着 フィルム	無機薄膜 (種類及び厚み(nm))		7 $\pm$ 60nm							
	走行傷つき性		やや良好	良好	特に良好	特に良好	特に良好	特に良好	良好	やや良好
	蒸着後強度	(g/15mm幅)	440	390	360	330	280	350	360	440
	酸素ガス透過率	(cc/m <sup>2</sup> ・24hr)	4	3	3	3	3	4	4	5
	総合評価		△	○	○	○	△	△	○	△

注:\*1: A層/B層/A層の厚みを示す

【0101】

【表3】

			比較例				
			1	2	3	4	5
A層	ポリ乳酸1	製造例番号	6				
		D%	10.3				
	ポリ乳酸2	製造例番号	2				
		D%	2				
	ポリ乳酸1 : ポリ乳酸2	(質量比)	95:5	45:55	0:100	0:100	75:25
B層	ポリ乳酸3	製造例番号	2				
		D%	2				
	ポリ乳酸4	製造例番号	6				
		D%	10.3				
	ポリ乳酸3 : ポリ乳酸4	(質量比)	100:0	100:0	100:0	100:0	45:55
積層 フィルム	厚み(*1)	( $\mu\text{m}$ )	3.5/18/3.5				
	ヘス°	(%)	4	4	4	4	3
	耐衝撃性 (イトロシット衝撃値)	(kgf・mm)	70	86	103	106	28
	120°Cでの 収縮率P/V	(%)	4.4/1.9	3.0/1.0	2.2/0.3	2.2/0.3	12/11
	A層へ塗布したAC剤		ポリエステル系			無し	ポリエステル系
蒸着 フィルム	蒸着前強度	(g/15mm幅)	—	45	—	—	(収縮しわ)
	無機薄膜 (種類及び厚み(nm))		—	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 60nm			
	走行傷つき性	AC前ブ ロッキング	特に良好	特に良好	特に良好	特に良好	—
	蒸着後強度	(g/15mm幅)	—	40	10	10	—
	酸素ガス透過率	(cc/m <sup>2</sup> ・24hr)	—	4	5	5	—
	総合評価		×	×	×	×	×

注: \*1: A層/B層/A層の厚みを示す

## 【0102】

## 【発明の効果】

この発明によると、積層脂肪族系ポリエステルフィルムを構成する非晶性ポリ乳酸と結晶性ポリ乳酸系樹脂の組成及び構成比を所定の関係に設定したので、アンカー層を介して無機蒸着膜を形成させても包装材料として使用時、剥離の発生が抑制され、ガスバリア性が保持される。このため、食品包装用途などに好適に使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 無機蒸着膜を形成させてもガスバリア性を保持しながら、無機薄膜との密着性が改善された脂肪族ポリエステル系フィルム、及びこれに無機蒸着膜を形成させた密着性良好なガスバリア性脂肪族ポリエステル系フィルムを提供することを目的とする。

【解決手段】 少なくとも2層からなる2軸延伸された脂肪族ポリエステルフィルムであり、一方の層（A層）は、非晶性ポリ乳酸系樹脂及び結晶性ポリ乳酸系樹脂を含有し、A層中及びB層中の各樹脂の混合割合は、所定の関係を有する蒸着用脂肪族ポリエステルフィルムを用いる。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 1 9 9 2 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 1 7 2 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱樹脂株式会社